

500/916

#2

CT/JP.03/00133

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 07 MAR 2003

WIPO PCT
09.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-005370

[ST.10/C]:

[JP2002-005370]

出 願 人

Applicant(s):

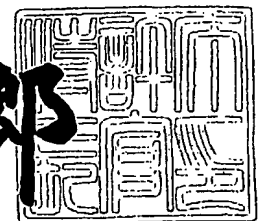
御国色素株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年 2月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3008098

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 39109-1

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/04
H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 御国色素株式会社内

【氏名】 久 英之

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 御国色素株式会社内

【氏名】 高濱 順一

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 御国色素株式会社内

【氏名】 門脇 徹治

【特許出願人】

【識別番号】 591064508

【氏名又は名称】 御国色素株式会社

【代表者】 黒田 さとみ

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 143422

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性と撥水性を兼ね備えた燃料電池用炭素質材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単位比表面積当たりの相対圧 (P/P_0) 0.4 における吸着水分量が $3.0 \times 10^{-3} \sim 9.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^2$ であるカーボンプラックを、撥水性物質で表面処理して成る燃料電池用炭素質材料。

【請求項 2】

撥水性物質での表面処理が、湿式方法により行われる請求項 1 記載の燃料電池用炭素質材料。

【請求項 3】

撥水性物質がフッ素樹脂、ケイ素樹脂、シランカップリング剤、及びワックスのうち一種以上である請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池用炭素質材料。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の燃料電池用炭素質材料を含有する分散液。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の燃料電池用炭素質材料に触媒物質を担持してなる燃料電池用電極用材料。

【請求項 6】

請求項 5 記載の燃料電池用電極用材料を含有する燃料電池用電極。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の燃料電池用炭素質材料をバインダー樹脂と配合して多孔質材料に含浸してなる燃料電池用ガス拡散層。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の燃料電池用炭素質材料を、熱硬化性樹脂と配合して成形してなる燃料電池用セパレーター。

【請求項 9】

請求項 4 記載の分散液をバインダー樹脂と配合し、多孔質材料に含浸することを特徴とする燃料電池用ガス拡散層の製造方法。

【請求項 1 0】

請求項 4 記載の分散液を熱硬化性樹脂と配合して成形することを特徴とする燃料電池用セパレーター。

【請求項 1 1】

単位比表面積当たりの相対圧 (P/P_0) 0.4 における吸着水分量が $3.0 \times 10^{-3} \sim 9.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^2$ であるカーボンブラックを、撥水性物質で表面処理して成る炭素質材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は導電性と撥水性を兼ね備えた炭素質材料、並びにこれを用いた固体高分子型、リン酸型などの燃料電池用電極のガス拡散層、触媒層、セパレーター及びその製造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、燃料の有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置として、燃料電池が知られている。この燃料電池は、一般的に、多孔質材料を使用した一対の電極、すなわち燃料極（アノード極）と酸化剤極（カソード極）との間に、電解質を保持する電解質層を挟み、燃料極の背面に反応ガスとして燃料ガスを接触させることにより、このときに生じる電気化学的反応を利用して、上記各電極間から電気エネルギーを取り出すように構成した装置である。

【0003】

燃料極は、水素から電子を引き抜く触媒と、燃料である水素のガス拡散層と、集電体としてのセパレータが積層された構造である。また酸化剤極は、プロトンと酸素の反応触媒と、空気のガス拡散層と、セパレータが積層された構造である。電解質としてスルホン酸系のプロトン伝導性の固体高分子膜（電解質膜）を用いた固体高分子型の燃料電池が、低温での使用について実用化が有望視されている。

【0004】

ここで、カソード極での、 $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の反応で発生した水分を速やかに除去するために、電極部材には導電性のみならず撥水性をも付与する必要がある。例えばガス拡散層の製法としては、カーボンペーパーまたはカーボン繊維体から成る多孔質の材料に、カーボンブラックや黒鉛などの導電材料と、バインダー兼撥水剤としてのフッ素樹脂とを混合して塗布することで導電性と撥水性を両立させた層を形成する方法が知られている（特開平10-261, 421号公報、特開2001-43, 865号公報等）。触媒層は、カーボン粒子等の炭素質材料に白金、ルテニウム等の触媒物質を担持し、バインダー樹脂と混合して電解質膜上に塗布して形成するか、ガス拡散層上に形成した後に電解質膜とホットプレスする等の方法で形成される（特開平7-211, 324号公報、特開平8-138, 683号公報等）。

【0005】

また、導電性粒子と、テトラフルオロエチレンのような撥水性の材料とから成る層上に触媒担持カーボンブラックからなる層を形成しこれと高分子固体電解質とで接合体を形成する方法も知られている（特開平7-296, 818号公報等）。

セパレータとしては黒鉛シートのプレス成形によるもの、炭素焼結体に樹脂を含浸させた樹脂含浸材、ガラス状カーボン、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂に、カーボンブラックや黒鉛等の炭素質材料を配合してなるもの等が知られている（特開昭58-53, 167号公報、特開昭60-37, 670号公報、特開昭60-246, 568号公報、特開2000-239, 488号公報等）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような公知の方法でガス拡散層を形成した場合、撥水剤量が多いと電気的な抵抗値が上がり十分な導電性を保てない。逆に、撥水剤量が少ないと、十分な撥水性を得る事ができずに、ガスの透過の妨げとなり、結果として電池性能の低下を引き起こしていた。

【0007】

触媒層、セパレーターにしても同様の事がいえる。触媒層は多量の水分が触媒

の周りを覆う事により、触媒機能が低下する。また、セパレーターは通常はガスを通過させるための溝を形成させるが、セパレーター溝の撥水性が悪いと、水が付着してガス流路が閉鎖するとともに、空気極と電解質との境界にできる水分を除去しなければ、この水分が邪魔をした部分で空気極の反応が進まなくなり、結果として電池性能の低下を引き起こしていた。

【0008】

燃料電池用の導電材料として用いるために、炭素質材料のような導電性の材料に撥水化处理を施す試みは従来より行われている。例えば、特開2000-239, 704号公報には、カーボンブラック、カーボンペーパー、グラファイト、ニッケル粉末、スポンジ状チタンといった導電性の材料を、エタノールの存在下に、各種のシランカップリング剤と混合したり、環状シリコンオイルに分散した上で各種のシランカップリング剤と混合し、撥水化处理を行っている。そして、得られた被処理物の重量変化、拡散反射法による赤外吸収スペクトルから撥水膜が微粒子表面に化学結合した化学吸着単分子膜である、としている。

【0009】

また、特開平6-256, 008号公報では、カーボン粒子を350～600℃で1分～6時間フッ素と反応させることによりフッ化カーボン粒子を得ること、これを燃料電池等の電池材料として用いることが記載されている。

しかしながら、これら従来の方法で得られた撥水化炭素材料はいずれも、撥水化处理を進めることにより導電性が損なわれ、要求性能を満足できるものではなかった。

【0010】

本発明は、できる限り少量の撥水剤量にて十分でかつ長期間にわたる撥水性能と導電性能を両立させる燃料電池用導電材料を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題に鑑みて鋭意検討を行った。その結果、特定の炭素質材料を撥水化处理して得られた材料は、燃料電池用材料として撥水性、導電性の

要求特性を兼ね備えるという優れた性能を有することを見出して本発明に到達した。すなわち、本発明は、

【0012】

(1) 単位比表面積当たりの相対圧 (P/P_0) 0.4 における吸着水分量が、 $3.0 \times 10^{-3} \sim 9.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^2$ であるカーボンブラックを撥水性物質で表面処理して成る燃料電池用炭素質材料、

(2) 撥水性物質での表面処理が、湿式方法により行われる上記 (1) 記載の燃料電池用炭素質材料、

(3) 撥水性物質がフッ素樹脂、ケイ素樹脂、シランカップリング剤、及びワックスのうち一種以上である上記 (1) 又は (2) に記載の燃料電池用炭素質材料、

【0013】

(4) 上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の燃料電池用炭素質材料を含有する分散液、

(5) 上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の燃料電池用炭素質材料に触媒物質を担持してなる燃料電池用電極用材料、

(6) 上記 (5) 記載の燃料電池用電極用材料を含有する燃料電池用電極、

(7) 上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の燃料電池用炭素質材料をバインダー樹脂と配合して多孔質材料に含浸してなる燃料電池用ガス拡散層、

【0014】

(8) 上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の燃料電池用炭素質材料を、熱硬化性樹脂と配合して成形してなる燃料電池用セパレーター、

(9) 上記 (4) 記載の分散液をバインダー樹脂と配合し、多孔質材料に含浸することを特徴とする燃料電池用ガス拡散層の製造方法、

(10) 上記 (4) 記載の分散液を熱硬化性樹脂と配合して成形することを特徴とする燃料電池用セパレーター、

(11) 単位比表面積当たりの相対圧 (P/P_0) 0.4 における吸着水分量が $3.0 \times 10^{-3} \sim 9.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^2$ であるカーボンブラックを、撥水性物質で表面処理して成る炭素質材料、

に存する。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

〔カーボンブラック〕

本発明では、炭素材料として、以下のものを使用する。すなわち、単位比表面積当たりの相対圧 (P/P_0) 0.4 における吸着水分量が、 $3.0 \times 10^{-3} \sim 9.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^2$ であるカーボンブラックである。

【0016】

カーボンブラックとしては特に限定されず、ファーンズブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラックが代表的に挙げられる。

粒子径やストラクチャー、表面性状等を問わず単独種類または複数種類のカーボンブラックを混合して用いることができる。カーボンブラックの形状も問わず、ビーズ状、ペレット状、粉状、フレーク状等が挙げられるが、粉状が好ましく、さらに好適にはカーボンブラック-水スラリー状態で測定した $5 \mu\text{m}$ フィルター残が 200 ppm 以下のカーボンブラックである。

【0017】

ここで、吸着水分量として、相対圧 (P/P_0) 0.4 の値を用いたのは、各相対圧毎の吸着容量をプロットした吸着等温線を詳細に解析した結果、(P/P_0) 0~0.4 までの吸着容量が、カーボンブラック表面の結晶構造や官能基の種類や量等カーボンブラック表面のミクロ状態を反映していることが判明したことから、カーボンブラックそれ自体の撥水性と耐熱性が向上すること更に、低レベルの撥水処理においても十分な撥水効果が得られる等の特性がカーボンブラックのミクロ状態と極めて関係していることを究明した事実に基づくものである。

【0018】

また、吸着水分量の増減に係る結晶構造（結晶子）の発達程度は、比表面積や粒子径により変化することから、カーボンブラックの特定を正しく評価するには、吸着水分量を比表面積で割った値で判断するのが好ましい。さらに好ましくは、これらの特性に加えて 1500°C で脱離したガス中の H_2 量が 0.5 mg/

g以下のカーボンブラックである。

【0019】

粉状のカーボンブラックとしては、例えばファーネスブラック製造プラントにおける造粒前のものが好適であるが、造粒した粒状品をジェットミル等で粉碎したのも使用可能である。さらに5 μm フィルター残粗粒分は、ファーネスブラック製造プラントから製出したものが上記範囲内であればそのまま使用可能であるが、上限側に外れているカーボンブラックに関しては、超音波濾過機（例えば特開昭61-89262号公報に記載の方法）や「エアファイネックス」（フジパウダル社製）等で粗粒分を除去した後使用してもよい。

【0020】

単位比表面積当たりの相対圧（ P/P_0 ）0.4における吸着水分量が $3.0 \times 10^{-3} \sim 9.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^2$ のカーボンブラックは、例えばファーネス法、コンタクト法、アセチレン法、サーマル法等による製造プラントから製出したカーボンブラックを酸素を断った雰囲気下例えば N_2 気流中、真空中または炭素粉（つめ粉と呼び一般にコークス粉が使用される。）中で熱処理することにより得られる。雰囲気の酸素濃度としては、1体積%以下が好ましくこれを超えるとカーボンブラックの収率が減少するので好ましくない。

【0021】

上記熱処理を大規模に行う場合は、アチソン式電気炉をまた小規模の場合は、黒鉛パイプ中にカーボンブラックを充填し、これを炭素粉中に埋設した後、パイプの両端に交流電流を通す方式が有利である。このような方式において、熱処理温度を高くするほどカーボンブラック内部の結晶子が再配列し、結晶子 L_c （ c 軸方向の結晶子の大きさ）は、大きくなるが、熱処理温度2300℃以上になると粒子が融着したストラクチャーやこのストラクチャーが凝集したアグロメレート結合が強くなることまたは、単位比表面積当たりの（ P/P_0 ）0.4における吸着水分量が、 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^2$ 未満となり、水、アルコールなどの溶媒に対する分散性が極端に悪くなる。

【0022】

一方、1700℃以下であると、結晶子がほとんど発達しないだけでなく、耐熱

性に影響する単位比表面積当たりの $(P/P_0) 0.4$ における吸着水分量が、 $9.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^2$ を超えるだけでなく灰分や揮発分中の H_2 成分が除去されず結果的には、に優れた撥水性カーボンブラックとなり得ない。熱処理時間は、特に限定されるものではないが、好ましくは、0.5～10時間の範囲で決められる。

【0023】

なお、カーボンブラックの粒子径は前述したように、特に制限されるものではないが、後述するように本発明の撥水性が付与された炭素質材料に触媒を担持して電極材料として用いる場合には、粒子径が小さく比表面積が大きいカーボンブラックを用いるのが好ましい。より具体的には、平均一次粒子径（電子顕微鏡による算術平均径）が100nm以下、好ましくは60nm以下、さらに好ましくは20nm以下のものである。比表面積（低温窒素吸着法による（JIS K6217））は、好ましくは $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。このような小粒子径・高比表面積のカーボンブラックを用いることにより、単位重量当たりのカーボンブラックに担持できる触媒量が多くなり、高い触媒効率が發揮できる。

【0024】

〔撥水化处理〕

上述したカーボンブラックを、撥水性物質で撥水处理する。撥水处理の方法は限定されず、乾式方法、湿式方法のいずれでもよい。乾式方法による場合、例えば、カーボンブラックと撥水性物質とを対流型粉体混合機、回転型粉体混合機、具体的には、ボールミル、ジェットミル、ハイブリダイザー、ヘンシェルミキサーなどに仕込んで混合する方法が挙げられる。

【0025】

湿式方法による場合、カーボンブラックと撥水性物質とを溶剤中、あるいは水性媒体中で混合する方法、カーボンブラックを撥水性物質の溶液に分散して溶液を留去する方法、カーボンブラックと、カーボンブラックの有するカルボキシ基、水酸基と反応し得る官能基を有する撥水性物質を選択して反応させる方法等が挙げられる他、カーボンブラックを予め水性分散液としておき、撥水性物質の有

機溶媒溶液をここに滴下してカーボンプラックを有機溶媒相に移行させる、いわゆるフラッシングを利用する方法が挙げられる。この方法によれば、微細な分散が困難なカーボンプラックを予め水中で微分散しているため撥水性物質での処理が均一に行えるため好都合である。

【0026】

〔撥水性物質〕

撥水性物質としては、撥水性の高い材料、例えばPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、FEP（フッ化エチレンポリプロピレンコポリマー）、PFA（テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー）、ETFE（エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体）、PCTFE（ポリクロロトリフルオロエチレン）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、E-CFTE（三フッ化塩化エチレンーエチレンコポリマー）などのフッ素樹脂、ケイ素樹脂、シランカップリング剤、ワックスが挙げられるが、特に撥水効果が高いPTFEが好ましい。

【0027】

また、上述したフラッシングを利用する方法では処理後に除去が容易な有機溶媒を用い、ここに溶解又は均一に分散可能な撥水性物質を選択すれば良い。有機溶媒としては例えば、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、*n*-ヘキサノンなど、水に難可溶なものが挙げられる。また、これらの有機溶媒に溶解又は均一に分散可能な撥水性物質としては、フッ素樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

【0028】

カーボンプラックと撥水性物質との量比は、所望する撥水性の程度に応じて適宜選択すれば良いが、一般には、ファーネスブラック100重量部に対して撥水性物質0.5重量部～15重量部の範囲、特に好ましくはファーネスブラック100重量部に対して撥水性物質1重量部～10重量部の範囲である。この範囲で特に撥水性と導電性のバランスに優れている。ファーネスブラック100重量部に対して撥水性物質が0.5部未満では撥水性が十分でない傾向にある。一方、15重量部を超えると導電性が十分でないことがある。

【0029】

以上説明したように特定のファーンズブラックを撥水性物質で処理して撥水性を付与することにより、導電性と撥水性のバランスの取れた導電性炭素材料を得ることができる。この、本発明の炭素質材料に、バインダー的役割を持たせるための撥水剤、水又は有機溶剤と任意の割合で混合し、カーボンペーパー、カーボン繊維体等から成る多孔質材料に含浸する事で燃料電池用電極のガス拡散層を得る事ができる。

【0030】

ここで用いることのできる有機溶剤、撥水剤は特に限定されず、従来より燃料電池用ガス拡散層を形成する際に用いられているものを適宜、使用すれば良い。具体的には、バインダー的役割を持たせるための撥水剤としては例えば、その撥水性、結着性の優れている点からフッ素樹脂が好ましく、より具体的にはFEP、PTFE、ETFE、パーフルオロスルホン酸樹脂の他、カルボキシル基や水酸基を付与したりグラフト処理して有機溶剤への溶解性を付与した溶剤可溶型フッ素樹脂（旭硝子（株）製「ルミフロンLF100」、「ルミフロンLF200」、「ルミフロンLF302」、「ルミフロンLF400」、「ルミフロンLF554」、「ルミフロンLF600」、セントラル硝子（株）製「セフラルコートA101E」、「セフラルコートA202B」、「セフラルコートA402B」、「セフラルコートA610X」、「セフラルコートA670X」、「セフラルコートA680XS」、「セフラルコートWS250」（水系）、「セフラルコートFG700X」（グラフト処理品））等の溶剤可溶型フッ素樹脂等が挙げられる。また、本発明の炭素質材料、撥水剤、水又は有機溶剤の割合も特に限定されず、含浸作業に適した物性に調整すれば良い。

【0031】

この際、必要に応じて適宜、界面活性剤、樹脂などを分散剤として使用しても良い。カーボンペーパー、カーボン繊維体は空隙部が多く、面方向の導電性は高いが厚み方向の導電性は面方向に比べて低いものであるため、空隙部に本発明の炭素質材料を充填させることで、導電性を安定させる目的も達成できる。

【0032】

また、本発明の燃料電池用炭素質材料を、予め有機溶媒あるいは水性媒体（乾燥により除去できるものが望ましく、例えば見ず、エタノール、プロピルアルコールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエンなどのハイドロカーボン、アセテート、エーテル、ラクトン、アミン、アミド、ハロゲン化アルキルなどが挙げられる）に分散した分散液としておき、これをバインダー樹脂と配合して多孔質材料に含浸する方法を採ることもできる。このようにすれば、炭素質材料のバインダー樹脂への微分散が比較的容易に可能である。

【0033】

本発明の導電性と撥水性を兼ね備えた燃料電池用炭素質材料は単独使用しても撥水効果を発揮できるため、さらに別個に撥水剤を添加しなくとも良く、本発明の炭素質材料と、撥水効果を有さないバインダー樹脂とを、水又は有機溶剤と任意の割合で混合し、カーボンペーパー、カーボン繊維体等の多孔質材料に含浸して燃料電池用電極のガス拡散層を得る事ができる。

【0034】

この場合には、バインダー樹脂としては撥水剤としても用いられるもの以外の、固着力の強いアクリル系、ウレタン系、エポキシ系、ポリエステル系など公知のバインダー樹脂を少量使用すれば良いことから、多孔質材料に強固に固着させる事も可能であり、導電材料としての炭素質材料の充填率を増加させることが可能である。

この場合も必要に応じて界面活性剤、樹脂などを分散剤として使用しても良く、カーボンペーパー、カーボン繊維体等の多孔質材料の空隙部に本発明の炭素質材料を充填させることで、導電性を安定させる目的も達成できる。

【0035】

本発明の導電性と撥水性を兼ね備えた炭素質材料を公知の方法にて、白金、ルテニウム等の触媒物質を担持させることにより撥水性触媒として使用することができる。白金等の触媒物質を担持させた本発明の燃料電池用炭素質材料に、バインダー樹脂、水又は有機溶剤を任意の割合で混合し、カーボンペーパー、カーボン繊維体等の多孔質材料に含浸塗布する事で燃料電池用触媒層を得る事ができる。必要に応じて界面活性剤、樹脂などを分散剤として使用しても良い。本発明の

燃料電池用炭素質材料は単独使用でも撥水効果を有するため、バインダー樹脂としては撥水効果を有するもの以外にも、アクリル系などの公知のバインダー樹脂を使用することができる。

【 0 0 3 6 】

本発明の燃料電池用炭素質材料を、例えば特開 2 0 0 0 - 2 3 9 , 4 8 8 公報に記載されているように、熱硬化性樹脂と配合して成形することにより、撥水性を備えた燃料電池用セパレーターを得る事ができる。

【 0 0 3 7 】

【実施例】

(実施例 1)

表-1 に物性を示す市販のカーボンブラック A を用い、以下の撥水化処理を行った。

【 0 0 3 8 】

(撥水化処理)

撥水性物質として、溶剤可溶型フッ素樹脂 (「ルミフロン LF200」、旭硝子 (株) 製) のトルエン溶液 (以下「フッ素樹脂溶液」という) を用い、カーボンブラック 9 5 重量部に対し溶剤可溶型フッ素樹脂中の固形分換算で 5 重量部の配合比率で、以下の操作を行った。

カーボンブラック A をイオン交換水に 2 . 5 重量%となるよう添加し、ホモミキサーで 9 0 0 0 r p m、3 0 分間分散した。この液を攪拌しながら、フッ素樹脂溶液を滴下して撥水処理した。

フッ素樹脂溶液を滴下後数分攪拌してから 2 0 0 メッシュでメッシュ濾過した。メッシュ濾過後、一晩常温乾燥した後 8 0 ℃ の真空乾燥機で乾燥し、撥水化炭素質材料を得た。

【 0 0 3 9 】

(カーボンブラック A ~ C の物性)

【 0 0 4 0 】

【表 1】

表-1

	カーボンブラックA	カーボンブラックB	カーボンブラックC
平均粒子径(nm)	50	48	30
比表面積(m ² /g)	38	39	254
DBP吸油量(cc/100g)	169	140	174
1500℃でのH ₂ 量(mg/g)	0.03	0.31	1.59
5μ以上粗粒分(ppm)	350	105	540
吸着水分量(mg/m ²)	3.5×10^{-3}	1.2×10^{-2}	8.9×10^{-2}

【0041】

表-1中、5μm以上粗粒分（5μmフィルター残）は、ノニオン系分散剤（例えば、ニッサン（株）製「NS220」）を5%溶解した純水400ml中にカーボンブラック20gをホモジナイザー4000rpmで30分間分散させる。この分散液をまず、孔径5μmのナイロン製フィルターで同様に濾過し、フィルター上の残渣を秤量して算出した。

【0042】

1500℃のH₂量は、105℃で1時間乾燥したカーボンブラック0.1~0.5gを耐熱製の磁製サンプル管に入れ、10⁻⁵トール以下まで減圧した後、1500℃に昇温してある電気炉で30分間加熱し、脱離してきたガスをクロマトグラフィーで分析してH₂量を定量した。

【0043】

相対圧における吸着水分量は、コールター・クオリティー・カウンター社製の「オムニソープ100CX」を用い「コールター・オムニソープ・オペレーターズ・ガイド（1991年2月発行）」に記載されている条件で測定した。ただし、カーボンブラックの前処理は、10⁻⁵トール以下の真空状態で300℃で3時間実施した。

平均粒子径は電子顕微鏡による算術平均径、比表面積は低温窒素吸着法（JIS K6217による）による値、DBP吸油量はASTM D-3493-88による値である。

【0044】

得られた撥水化ファーンエスブラックについて、以下の評価試験を行った。

(撥水性試験)

試料 0.1 g とイオン交換水 10 g をサンプル瓶に入れ、ふたをして良く振った後の状態を、以下の基準により目視で判断して評価する。

【0045】

<撥水性の基準>

第1段階：試料の浮遊状態…大部分浮遊しているものを、撥水性が高いものと判断する。

第2段階：液のにごり…にごりなしのものを、撥水性が高いものと判断する。

この2点で撥水性を○△×で評価する。結果を表-2に示す。

【0046】

(導電性試験)

試料の粉体抵抗を三菱化学(株)製「ロレスタPA」を用いて測定した。温度は常温、加重 16 kg/cm^2 で行った。結果を表-2に示す。

フッ素樹脂で撥水处理しても粉体抵抗は処理前と同じオーダーの数値にとどまっていることがわかる。

【0047】

(比較例1)

撥水化处理を行わないカーボンブラックAについて、実施例1と同様の方法で評価試験を行った。結果を表-2に示す。

【0048】

(比較例2)

カーボンブラックAに替えてカーボンブラックB(物性を表-1に示す)を用いた以外は実施例1同様の撥水处理を行った。得られた撥水处理カーボンブラックの評価試験を実施例1と同様に行った。結果を表-2に示す。

【0049】

(比較例3)

カーボンブラックAに替えてカーボンブラックC(物性を表-1に示す)を用いた以外は実施例1同様の撥水处理を行った。得られた撥水处理カーボンブラックの評価試験を実施例1と同様に行った。結果を表-2に示す。

【0050】

【表2】

表-2

	使用カーボンブラック	撥水性試験			導電性試験
		浮遊状態	液のにごり	撥水性評価	粉体抵抗(Ω cm)
実施例1	カーボンブラックA	大部分浮遊	にごりなし	◎	0.623
比較例1	カーボンブラックA	浮遊なし	にごりあり	△	0.311
比較例2	カーボンブラックB	大部分浮遊	にごりあり	○	0.672
比較例3	カーボンブラックC	大部分浮遊	にごりあり	△	0.536

【0051】

表-2の結果を考察すると、水分吸着量が特定範囲内のカーボンブラックを用いて撥水化处理して得た撥水化处理カーボンブラックは、撥水化处理後も粉体抵抗が処理前と同オーダーにとどまっており、高い導電性を維持しつつ、十分な撥水性が得られていることがわかる。

【発明の効果】

【0052】

本発明の撥水化处理した炭素質材料は、極微細な粒子状態であるファーンেসブラックの表面に撥水处理を施していることから、撥水性物質の寄与する表面積が大きく、少量で撥水効果を発揮していると考えられる。と同時に特定の吸着水分量の範囲で示される程度に結晶子が発達していることから高い導電性を保つことが可能であるものと考えられる。

本発明の導電性と撥水性を兼ね備えた炭素質材料を燃料電池用ガス拡散層に使用した場合には、バインダー兼撥水剤として使用していた撥水剤の使用量を大幅に低減させることが可能である。このためにガス拡散層の電気的な抵抗値を大幅に下げる事が可能となり、電池性能を向上させることが期待できる。

【0053】

また、本発明の導電性と撥水性を兼ね備えた炭素質材料に白金等の触媒物質を担持させて触媒成分として使用した場合、バインダー兼撥水剤として使用していた撥水剤の使用量を大幅に低減させる事が可能となり、電気的な抵抗値を大幅に下げる事が可能となり、電池性能を向上させることが期待できる。

【0054】

また、本発明の導電性と撥水性を兼ね備えた炭素質材料は単独使用においても撥水性を持ち合わせていることより、撥水剤以外のバインダー樹脂で固着させてガス拡散層を得ることができる。

【0055】

また、セパレーター用途に使用した場合、熱硬化性樹脂等のセパレーター材料樹脂と混合し、導電性と撥水性とを両立して発揮させる事が可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池用材料として撥水性、導電性の要求特性を兼ね備える炭素質材料を得る。

【解決手段】 単位比表面積当たりの相対圧 (P/P_0) 0.4 における吸着水分量が $3.0 \times 10^{-3} \sim 9.0 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^2$ であるカーボンブラックを、撥水性物質で表面処理して成る燃料電池用炭素質材料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-005370
受付番号	50200033911
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 1月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 1月11日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[591064508]

1. 変更年月日

1991年 4月 1日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1

氏 名

御国色素株式会社